

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学 号：200025040

UDC_____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

铝箔腐蚀工艺中的主要影响因素及
纳米布孔技术研究

Investigation of the Main Factors and Nano Pit Initiation in
Etching Technique of Aluminum Foil for Electrolytic
Capacitor

宋延华

指导教师姓名：林 昌 健 教 授

专 业 名 称：物 理 化 学

论文提交日期：2004 年 8 月

论文答辩日期：2004 年 8 月

学位授予日期：2004 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2004 年 8 月

**Investigation of the Main Factors and Nano Pit
Initiation in Etching Technique of Aluminum Foil for
Electrolytic Capacitor**



**A Dissertation Submitted for the Degree of
Master of Philosophy**

By

Yan-Hua Song

Directed by Professor Chang-Jian Lin

Department of Chemistry, Xiamen University

August, 2004

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2004 年 8 月

目 录

目 录	I
摘 要	III
Abstract	V
第一章 绪 论	1
1.1 铝电解电容器简介	1
1.1.1 电容器及其分类	1
1.1.2 铝电解电容器的结构	1
1.1.3 铝电解电容器的制造	2
1.1.4 电容器的性能指标	3
1.1.5 铝电解电容器的性能特点	4
1.2 铝电解电容器与其它电容器的竞争与互补	6
1.2.1 钽电解电容器	6
1.2.2 独石瓷介质电容器	7
1.2.3 电化学电容器	8
1.3 铝电解电容器的前景和发展趋势	9
1.3.1 铝电解电容器的应用	9
1.3.2 科技发展对铝电解电容器生命力的挑战	10
1.3.3 铝电解电容器发展趋势	11
1.4 我国铝电解电容器行业分析	15
1.5 本研究工作的设想和目的	16
参考文献	18
第二章 铝电解电容器用铝箔材料的分析及前处理	21
2.1 铝箔原材料质量对电容器性能的影响	21
2.1.1 铝箔纯度的影响	21
2.1.2 杂质的影响	22
2.1.3 结晶状况的影响	24
2.1.4 表面状态的影响	26
2.2 铝箔原材料的分析结果	26
2.2.1 表面金相显微镜分析	26
2.2.2 XRD分析	27
2.2.3 表面缺陷分析	29
2.2.4 SEM分析	30
2.3 前处理	31

2.3.1 碱洗	31
2.3.2 酸洗	32
2.3.3 氧化	33
2.3.4 退火	33
2.4 本章小结	34
参考文献	35
第三章 铝箔表面纳米布孔技术	37
3.1 引言	37
3.2 实验方案的确定	38
3.2.1 现有腐蚀箔孔径分析	38
3.2.1 理论分析	39
3.2.1 可行性分析	41
3.3 铝箔纳米布孔工艺的确定	41
3.3.1 实验条件选择	41
3.3.2 实验过程	42
3.4 实验结果与讨论	44
3.5 本章小结	51
参考文献	53
第四章 低压箔的腐蚀主要影响因素的综合研究	55
4.1 引言	55
4.2 实验方法	56
4.2.1 实验步骤	56
4.2.2 正交表的选择及各因素各水平的确定	58
4.3 结果分析与讨论	61
4.3.1 盐酸	62
4.3.2 磷酸	63
4.3.3 三氯化铝	64
4.3.4 温度	66
4.3.5 电流密度	67
4.3.6 硝酸	68
4.3.7 电流频率	69
4.3.8 硫脲	70
4.3.9 电源波形	71
4.3.10 交互作用	71
4.3.11 影响因子	73
4.4 本章小结	75
参考文献	76
致 谢	79

摘 要

铝电解电容器是当前应用最广泛的电子元件之一。其特点是单位体积电容量大、体积小、质量轻、价格廉，在电子信息工业中占据不可替代的重要地位，它的体积缩小、性能提高是当前电子产品领域的研究热点之一。

铝电解电容器是由阳极铝箔、阴极铝箔和两箔之间浸有电解液的衬垫纸三部分经过卷绕包封制成的。其中，阳极铝箔的腐蚀扩面工艺是提高铝电解电容器性能的最重要的核心技术，而影响铝箔腐蚀扩面工艺的关键因素主要有铝箔质量、前处理、初期布孔和腐蚀扩孔过程等几个方面。本研究工作在比较全面了解当前铝电解电容器铝箔腐蚀工艺概况及发展趋势的基础上，侧重通过综合分析影响铝箔腐蚀工艺的主要因素，找出各因素的影响权重及其相互关系，并针对其中一些关键问题，提出进一步提高高铝电解电容器性能的技术途径。

主要的工作集中在以下三个方面：

1. 分析铝箔原料的影响。

铝箔生产的工艺背景和质量一直被认为是影响铝电解电容器性能的三大影响因素之一。本研究工作主要通过对进口和国产光箔的表面观测、分析及腐蚀性的比较，找到两者的差别，并分析表面结构对腐蚀等后续工艺的影响。指出不同铝箔的晶体结构和表面状态不同，其腐蚀性不同，必须对铝箔原料进行具体分析，确定铝箔的晶体结构和表面状态与腐蚀性的关系，从而有利于制定合适的铝箔布孔、腐蚀等工艺。

2. 提出一种铝箔表面纳米布孔新方法。

鉴于铝箔表面布孔是决定铝箔性能的一个关键步骤，首次提出一种

针对低压阳极箔的布孔技术,即表面纳米布孔技术。该技术有以下优点:
(1) 可在铝箔表面获得纳米、亚微米尺度、分布均匀,孔径均一的初始孔洞。(2) 孔径大小与低压箔腐蚀孔洞大小可以匹配,可以用于所有范围的低压阳极箔使用。(3) 改变电解液种类、氧化电压、氧化时间即可方便地控制孔径和孔分布密度。(4) 该技术的理论扩面率高,发展潜力巨大。(5) 阳极氧化工艺受铝箔原材料影响程度小,几乎不受轧制条纹等表面状态的影响,适宜于推广应用。

3. 综合研究影响铝箔腐蚀工艺的各主要因素。

针对铝箔腐蚀工艺影响因素错综复杂,运用了正交分析法,并设计了多组实验,对低压铝箔腐蚀过程的主要影响因素进行全面分析。指出对于低压(20V化成)腐蚀箔而言,采用在 50℃, 50Hz 正弦交流电, 0.5A/cm²电流密度条件下,在盐酸浓度 3.0M,磷酸浓度 1.0M,三氯化铝浓度 1.0M,硝酸浓度 0.1M,硫脲浓度 0.3g/L的溶液中进行铝箔腐蚀是合适的。正交实验可有效减少实验量,可进行各影响因素交互作用的分析,判断实验的主要矛盾,有助于指明工艺参数的研究开发方向。

关键词: 铝电解电容器; 比容; 腐蚀扩面

Abstract

Aluminum electrolytic capacitor is one of the most widely used electronic elements in modern electronic industries, due to its high specific capacitance, small volume, light mass and cheap price.

Aluminum electrolytic capacitor is manufactured by rolling and sealing three layers composed of an anodic aluminum foil, a cathodic aluminum foil and an electrolyte-soaked paper between them. Improving the comprehensive properties for the aluminum electrolytic capacitor remains a major interest in the electronic industries. Great attempts have been made to increase its specific capacitance and to low its volume in the past decades. Extending surface area of anodic aluminum foil is the most important method to improve the property of aluminum electrolytic capacitor.

The main factors influencing extending process of surface area of aluminum foil include quality of raw aluminum foil, pretreatment, initiation of etch pits, and electrochemical etching, etc. The aim of this study is to analysis the factors and to find out relevant technical approaches to improve the performances of aluminum electrolytic capacitor.

Based on the synthetic literature review on the status and development for aluminum electrolytic capacitor, some key technical issues have been proposed and focused, and the main results are listed as follows:

1. Analysis of the influences of quality of raw aluminum foil

Quality of aluminum is considered as one of the three main factors that influence the performance of aluminum electrolytic capacitor. In this

work, the imported and domestic aluminum foils were analyzed by the surface analytical methods in the comparison experiments. It is indicated that the corrosion behavior of Al foil is closely related to its surface condition. And it is proposed that the special etching process is required for the different quality of the Al foil raw materials.

2. Development of a novel initiation method of etching pit on Al foil

Initiation of the pit etching is a key step for preparing high quality corroded Al foil. Traditional techniques of etching processes cannot have a uniform distribution for pit initiation on the Al foil, and it is largely depended on the quality of raw aluminum foil. In this study, a novel technique is developed to prepare a very uniform pit initiation on the Al foil. The features of the technique are as followings:

(1) It is able to achieved an initial pits which are in nano- or meso-scale, uniform and evenly distributed on the Al foil (2) Dimension of the pits is matched with those of etching pits of low-voltage foil, so that theoretically it can be used for all low-voltage foil. (3) Dimension and distribution density of the pits can be controlled by adjusting the components of electrolyte, applied voltage, process time, etc. (4) A high theoretical extending rate of surface area implies a promising application for this technique to greatly improve the specific capacitance of Al foil. (5) The less dependence of the technique on the raw Al foil quality is highly practicable in industries.

3. Comprehensive study on the factors of extending surface area process for Al foil

In the whole etching process, the factors of electrolyte and the power

supply conditions can greatly and complicately influence the performances of corroded Al foil. Orthogonal experiment was used to investigate the complex influences and its impact effect of the main parameters, and to evaluate the individual importance and mutual dependencies. It is indicated that it is adaptable, for the low voltage foil, to process the Al foil in 3.0M HCl, 1.0M H₃PO₄, 1.0 M AlCl₃, 0.1M HNO₃, 0.3g/L Thiourea under 0.5A/cm² current density and at 50°C.

Key word: Aluminum electrolytic capacitor; Specific capacitance; Extending surface area

第一章 绪 论

1.1 铝电解电容器简介

1.1.1 电容器及其分类

电容器是一种重要的分立的电子元件，由于电容器的电容量直接与电容器的体积有关，所以目前无法被集成电路所替代。当前各种电子产品都在快速地向小型化方向发展，电容器的体积化成为制约电子产品小型化的一个重要瓶颈。电容器体积的缩小和性能的提高尚有很大的发展空间，是当前电子产品领域的研究热点之一。

电容器按照所使用的介质材料的不同，一般可以分为电解电容器、陶瓷电容器和有机薄膜电容器三大类。其中，铝电解电容器的产量约占电容器总产量的 25%~40%^[1, 2](2001 年全球的产值为 45 亿美元)，是电容器市场最重要的一部分。

1.1.2 铝电解电容器的结构

铝电解电容器可以分成三个组成部分^[3]：阳极铝箔、阴极铝箔和两



图 1-1 铝电解电容器结构示意图



图 1-2 部分局部放大示意图

箔之间浸有电解液的衬垫纸。其结构示意图如图 1-1。图 1-2 为部分局

部放大示意图。

铝电解电容器的结构和其它类型的电容器有较大的差异。这些结构上的差异也是铝电解电容器性能特殊的原因。下面分而述之。

1. 阳极箔 铝电解电容器用的阳极箔一般都经过了复杂的腐蚀扩面处理,使有效表面积扩大了几十倍甚至上百倍,这是铝电解电容器电容值大的一个原因。

2. 介质层 铝电解电容器的介质层,是在阳极铝箔上经过阳极氧化而形成的一定厚度的氧化铝膜。此介质层和阳极铝基体完全结合成一个整体,不能单独存在。这与其它类型电容器有很大不同。此介质层极薄,根据使用电压不同,通常在几个纳米到上百纳米之间。这是铝电解电容器电容值大的另一个原因。

3. 阴极箔 与阳极箔类似,阴极箔一般也要经过腐蚀扩面处理,但扩面倍率要小的多,而且也没有经过阳极氧化处理。虽然被称为阴极箔,实际上该铝箔的真正作用仅仅是做为引出电极。

4. 衬垫纸 在一些纸介质电容器中,衬垫纸起介质层的作用。但是,在铝电解电容器阴阳极间的衬垫纸,其作用是浸透工作电解液,这些电解液在电容器中起实际阴极的作用。

综上所述,铝电解电容器中的阳极箔其实包含阳极和介质层两部分,而衬垫纸和阴极箔两部分一起组成电容器的阴极。

1.1.3 铝电解电容器的制造

铝电解电容器的制造工艺^[4]可用图 1-3 表示:

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库